



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1939, 13(3): 117-126

ISSUE DATE:

1939-06-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46187>

RIGHT:

抄

録

19. 弗化硼素の低速電子廻折及び

見かけの電子親和力

R. P. Seward & J. H. Simons, *J. Chem.**Phys.*, 7, 2~3 (1939).

著者等は既に水銀に依る低速電子廻折実験の結果より原子と電子の間に距離の四乗に逆比例する引力の働くこと、即ち古典力學的解釋に依れば $\alpha V^{\frac{1}{2}} = \text{一定}$ なる関係の存在を実験的に確定した。(Simons & Seward, *J. Chem. Phys.*, 6, 790 (1938).)

α 原子有効断面, V 電子の初の運動のエネルギー.

装置は水銀の場合と同様である。壓力測定値は $5 \times 10^{-4} \text{mmHg}$ より $30 \times 10^{-4} \text{mm}$ の間数値を擇んだ。測定中器壁よりガスの脱着による壓力増加を避けられぬので10%の測定誤差を生じた。随つて有効断面は一定しなかつた。

有効断面 α は次式により求めた。

$$\alpha = (2.3 / (P_2 - P_1)) \log R_1 / R_2$$

1: 廻折管の長さ, P_1, P_2 : 壓力, R_1, R_2 : 壓 P_1, P_2 に於ける全電流に対する分電流 (ガスを入れても廻折せぬ電流) の比。

上式に依る α の平均値は第一表の如し。

第 一 表

電 壓	α	平均偏位	$\alpha V^{\frac{1}{2}}$
2	84.0	11.1	134
4	66.8	5.6	169
6	47.8	6.9	159
8	55.0	2.7	220
10	52.7	3.9	244
12	55.7	6.2	291
14	61.2	8.9	354

實驗の精確度の範圍内で $\alpha V^{\frac{1}{2}}$ は一定と見做し得る。

次に電子親和力は生じた負イオンの付加電子と引力中心との距離 r より $(4.3 \times 10^{-25})/r^2$ に依つて求め得る。 r を硼素の共有結合半径 0.89\AA とすれば 6.1V になる。負イオンの場合にはこの半径は確に小さ過ぎる。弗化硼素のスペクトルは可視部に於て、 $\lambda = 5800$ 附近に四箇の朦朧帯を生ずる。この帯を弗化硼素分子が電子を獲得して負イオンになる時に出すと假定するとそのエネルギーは 2Volt になる。これよりし

て付加電子と中心の距離を計算すると、 1.3\AA になつて不合理ではない値が得られて、廻折實驗とスペクトル研究の間に相關關係が得られる。この假定が正しいとするとこの種化合物のスペクトル研究より量子條件が計算せられて電子親和力の更に正確な値が決定出来る。(石川)。

20. 電場による電子放出の際の

電子エネルギー分配

J. E. Henderson & R. K. Dahlstrom,

Phys. Rev., 55, 473~481 (1939).

電場による電子放出に關して既に Millikan 等により實驗的に次式が成立することが知られた。

$$i = ce^{-b/F}$$

i 電流, F 幾何的表面電場の強さ, c, b 恒數 (表面に關する)。

其の後波動力學の發展に伴ひ上式の正しい理論が與へられた。Oppenheimer, Fowler 及び Nordheim Houston 等は金屬表面に於けるポテンシャル障壁に金屬電子の入射を假定し、零加速電場にてはその障壁は無限に厚く電子の貫通及び脱出は不可能で、これを乗り越すエネルギーを得なければならぬ。加速電場が強くなると障壁は薄くなつて電子がこれをトンネルして脱出する可能性が定つてくる。 10^6Volt/cm の電場にて電子放出が認められる。表面の不均一性を考へると恐らく 10^7 乃至 10^8Volt/cm に達すると考へられる。

装置は二箇の同心銅圓筒 c_1, c_2 及びその中心を貫くタンゲステン纖維よりなる。内側の圓筒は多くの細孔を有しグリッドとして用ひられ、 3000Volt 直流發電機及び蓄電器に依つて正電壓 V_1 に荷電される。 c_2 は電子コレクターとして用ひられる。電場の強さは次式に依つて與へられる。

$$F = V/b \log b/a$$

V は半径 b の纖維と半径 a の圓筒間の電壓。

眞空度が $2 \times 10^{-8} \text{mmHg}$ 以上に保たれ且つ電源が一定であると纖維と c_1 を流れる電流 i とその電場の強さ F の間に $\frac{1}{F} \sim \log i$ が直線關係をなす。これは纖維表面状態が數時間不變であることを示す。

c_2 と纖維の間に小電壓 V_2 をかけて c_2 に達する電流の變化を測定するに V_2 が銅の仕事函數値に近

い 4.5V に達する迄電子は c_2 に達しない。又銀條を放出する電子中低エネルギー準位のものは急に数が減ることが判つた。更に c_1 , c_2 間に c_2' なる有孔グリッドを挿入して $\frac{dI}{dV_2} \sim V_2$ 關係を直接に測定するに、分配曲線は 4.5V に於て急に隆起し直ちに極大に達しそれより漸減する。分配の範圍は 20V 以上に達するが c_2 , c_2' による二次電子放出が生じ又装置の形に基く分配の歪が生ずる爲に V_2 の大なる所では曲線は不確定である。

室温にて得られた三十以上の分配曲線中 4.5V 以下では凡て電子電流が認められない。實際 4.5V 以下にても曲線が軸に漸近的に接することは疑ひないが兎も角室温にては高いエネルギー準位にある電子数は極少部分である様に思はれる。

分配曲線の極大は V_2 の 5.5 から 7.5V の間に現れる。その位置を決定する原因は不明であるが實驗條件には依らない。適用電壓が高いと極大も V_2 の大きな方にずれるらしい。

二次電子放出が V_2 の大なる所で分配曲線に歪を與へているが V_2 が 10V 以下では影響がない。

著者は以上の實驗よりタングステンのポテンシャル障壁は銅のそれより薄く、タングステンの障壁を貫通した電子も銅の表面に達し得ない。銅の仕事函数だけ銅のポテンシャルを低めると電子が到達することが出来る。 V_2 の最少値を決定するのは銀條よりも寧ろコレクターであると云ふ。

V_2 が極少値以上になると Fermi 準位の高くないエネルギーを有する電子も銀條のポテンシャル障壁をトンネルしてコレクターに達し分配に入る。更に V_2 が大になると放出電子の Fermi 準位が段々低くなつて遂に銀條表面のポテンシャル障壁をトンネル出来なくなる。放出電子電流は飽和するに至る。

先に得られた分配曲線を Fowler-Nordheim に依る透過係數理論式 $D(W) = (4/Wa)W^{\frac{1}{2}} \times (Wa - W)^{\frac{1}{2}} \exp [-4K(Wa - W)^{\frac{1}{2}}/3F]$, ($Wa > W$): の値と比較すると同一形を示す。W 表面に垂直な運動のエネルギー, Wa 障壁の高さ, F 電場, 實驗の條件として $\phi = 4.5V$, $\mu = 10V$ とする。

以上よりして、金属より放出する電子は金属表面のポテンシャル障壁を乗り越すのではなく、トンネルするものと考へられる。(石川)

21. Ni の接觸電位

R. C. L. Bosworth, *Trans. Farad.*

Soc., 35, 397~402 (1939).

著者は十分に排氣した W 線上に蒸發法によつて Ni 膜を付けた。斯くして得た純粋な Ni 表面に就て研究を行つた。Ni 膜の厚さは線の抵抗の變化から計算される。尙著者はこの際 Ni の種々の温度に於ける蒸氣壓を測定してゐる。

初て Ni の仕事函数を接觸電位法で測定した結果 300°K に於て 4.96e.v. を得た。之は Fox 及び Bowie が熱電子放出法から得た 5.03e.v. 及び Glascoe が光電子測定から得た 5.01e.v. に近い値である。

Ni 表面を一分間 1mmHg の O_2 に接觸せしめると表面は NiO となり、Ni との間に 1.40 e.v. の接觸電位差を示した。即ち NiO 表面の仕事函数は 6.36 e.v. であつた。この電位差は O_2 を接觸せしめた時の Ni 表面の温度が高くても低くても同一の値を示す。即ち O_2 を吸着するには殆ど全く活性化熱を要しない。この場合に出来た酸化被膜は之を熱しても Ni 膜自身が蒸發する温度以下では殆ど蒸發しないようである。(川村)

22. 水素及び重水素の鐵への擴散

I. 暈光放電の陰極としての鐵

A. Güntherschulze, H. Betz und H. Kleinwächter,
Z. Physik, 111, 657~79 (1939).

Bardenheuer によれば、水素は原子狀にて鋼の中に侵入して移動する。而して原子狀水素は鋼に對して無害であつて、侵入した時と同様に鋼の中から出て来る。一方原子狀水素は鐵の中から出て來た時、又は鐵の中の空洞、裂目、非金屬の混合物に遭遇した時には分子狀になる。分子狀水素は最早鋼には溶けない。

Coehn 一派によれば、水素は鋼の中を陽子の形で擴散し、電場に依つて鋼中を運動する。此の2つの説より考へると、原子狀水素は鐵の中に侵入して常温でも容易に電子を分離して運動し、鐵を出る際に再び電子と結合し、原子狀として現はれ、更に之が分子狀となる。

著者は暈光放電の陰極として鐵を用ひ、之に對する水素の擴散を測定した。吸收された瓦斯が運動する如き陰極の瓦斯吸收は今迄研究されなかつたから、

之に依つて他の瓦斯吸収に對する指示を得、放電によつて生ずる H_2^+ 及び H^+ の吸収を見、更に之等のイオンが數千 volt のエネルギーで鐵の中に侵入する際の新しい現象を研究しようとした。

硝子圓筒の一端を鐵板とし、之に水素を充たし、鐵板を陰極として暈光放電を行ひ、此の時鐵板の他の面より出て来る瓦斯の量を測定した。

鐵板を陰極にして暈光放電を行ふと、陰極に水素イオンを生じて鐵板の中に入り込む。此の量は陰極電壓降下に比例する。

數ミリの厚さの板を用ひて充分放電を行つた後、鐵板の兩側を出来るだけ速に真空にし、出て来る瓦斯の壓力を測定すると、放電の側 (Entladungsseite) には今一方の側 (Messraumseite) に出て来るよりも丁度2倍の量の水素が出て来る。此の事より考へると、鐵板の中では水素の濃度は Entladungsseite より d だけ隔つた處で最大となる事が考へられる。此の擴散が擴散方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

を充すものとして條件を入れて方程式を解くと、丁度此の實驗結果に一致した値を得られる。此の場合瓦斯が Messraum に出て来る時間的經過より考へると、水素は2つの形態をとつて擴散する事が考へられる。恐らく之は陽子及原子として擴散するのであらう。此の2つの擴散は著しく異つた擴散恒数を有する。陽子の擴散恒数は温度に殆ど無關係で $5 \sim 10 \text{ cm}^2/\text{Tag}$ の程度であり、原子のそれは温度の e -函數に従つて増加する。 0°C に於て $0.7 \text{ cm}^2/\text{Tag}$ の程度である。

擴散と陰極電壓降下との關係より、3000 volt の場合には

$$d(H^+) = 0.128 \text{ mm}$$

となる。實際に 0.128 mm の鐵板を用ひた時陽子は 3000 volt 以上では容易に板を通過する。

真空中で熱した鐵板は擴散が非常に悪くなる。此の事は鐵の内部の變化によるものか、表面の變化によるものであるかは不明である。

鐵板の研磨は、その面が Entladungsseite のときは非常に擴散が減少するが、Messraumseite の場合には變化がない。

重水素に對して行つた結果擴散恒数は水素と全く同一であつた。

Ar 瓦斯を先に入れて數分間放電を行ひ、然る後水素について行ふと、前によく水素を通したのも全く通さない様になる。之は Ar イオンが水素の通過を妨げるためと考へられる。更に水素中で放電を續けると次第に透過性を回復する。

Al, Cu, Ag, Pt, Ni, Pd 板について同様な實驗を行つたが、之等は何れも陽子が通過すると云ふ證據は與へなかつた。Pd だけは常溫に於て著しい原子の擴散を示した。即陽子の形で通過するのは全く鐵だけの性質である。

鐵を陽極にして行ふと少量の水素が擴散する。然し此の場合イオンは陽極に來ないから、原子狀で板を通過するのであらう。(長谷川)

23. X 線による水蒸氣の分解

P. Günther u. L. Holzapfel, *Z. physik.*

Chem. [B], 42, 346~58 (1939).

水が α 線或は又 β 線に依つても分解される事は既に古くから認められてゐる。従つて適當な X 線によつて同様に水を分解し得るであらうと考へられる。斯かる水に對する X 線の作用に關しては從來かなり多くの研究が行はれてゐるが、その結果は孰れも上記の豫想を裏切るかの如くである。即ち是等の研究結果によれば、X 線を照射する事によつて、水とそれに溶解せる他物質との反應(例: $H_2O + O_2 \rightarrow H_2O_2$) が起る事は認められるが、水自身の分解に就いては未だ確證がないのである。

著者は此の點を明らかにする爲に今回水蒸氣を用ひ、更に X 線の吸収をよくする爲に Xe を混じて實驗を行つた處、水分子の分解を極めて明瞭に認める事が出来た。Xe は化學的には極めて不活性な物質であるから、此の場合單にイオン濃度を増し、一種の増感劑として働いてゐるに過ぎないと思はれる。然し乍ら X 線の作用がその第一階段として先づイオン化を惹起することは明らかであるとしても、最後に水分子を分解せしめるに至る迄の途中に於て如何なる機構が存在するかと云ふ事は今の處明瞭でない。分解した水分子の數と、反應系に吸収された X 線により造られたイオン對の數との比は略々 1 對 1 の割合となつた。

X 線は Hadding 管を使用し(對陰極は Mo, $13 \sim 15 \text{ mA}$, 約 42 KV), 反應管内に於て有效波長が 0.71 \AA であつた。反應管は McLeod 壓力計の壓縮球 (~ 100

ce)をその臨反室とし、分解量は液態水素により系内の一部を冷却し、残存する水素(分解生成物)の量を讀んで知る事が出来る。大體水蒸氣は $5\sim 6\text{cmHg}$, Xe は 40cm を用ひ $10\sim 20$ 時間の X 線照射を行つた。X 線の吸収量の決定は寫眞乾板を用ひて行つた。即ち反應管の直後に置いた乾板上の各點の感光度合から X 線の強度分布を求め、之を全面積に就き積分したものに就き、反應管が眞空の場合と Xe を入れた場合との差を求めて吸収量を算出したのである。

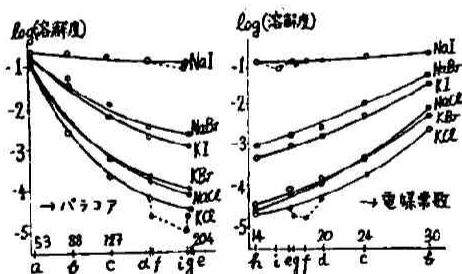
(外山)

24. 分子力と溶媒能

R. G. Larson & H. Hunt, *J. Phys.**Chem.*, 43, 417~23 (1939).

溶解といふ現象は溶液内のイオンと分子の牽引力の函數と考へられる。この見地から溶解度と溶媒及び溶質の物理的性質との關係を調べる目的で Na, K の鹽化物、臭化物、沃化物の脂肪族アルコールの同族系中に於ける溶解度を測定した。實驗方法はアルコール及鹽の混液を、封入瓶に入れ 25° の恒温槽中で數日間振盪して飽和溶液を作り、比重を測定し、次に一定量の飽和溶液中に含まれる鹽の量をアルコールを抽出して決定した。

1) 溶媒の物理的性質と溶解度(第一圖, 第二圖)。



第一圖

第二圖

溶解度(溶質のモル数/溶媒一モル)

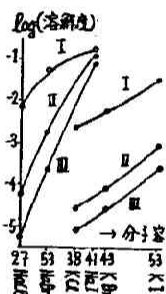
a 水; b メタノール; c エタノール; d
—プロパノール; e—ブタノール; f ニア
ロパノール; g ニメチル—プロパノ
ール; h—ペンタノール; i ニブタノール

ノルマル・アルコール中の溶解度は溶媒の分子量、パラコアの増加、沸點の上昇、蒸發熱の増加と共に規則的に減小し、溶媒の電媒常數、内壓の増加と共に増加する。ノルマル・アルコールに於て溶解度とパラコア及び電媒常數のグラフは滑かな曲線を與へて

居る。水のパラコアの値まで外挿すると水中に於ける溶解度より僅かに高い値を與へるが、水の電媒常數の値まで外挿しても水中に於ける溶解度附近の値は求まらない。アルコールのパラコアと電媒常數の對數のグラフを畫いて見ると直線になるが水の電媒常數の値を外挿法によつて求めて見ると普通認められて居る値の約半分の値が得られる。この小さい値を使つて見ると水中に於ける溶解度は第二圖の曲線の上に来る。イソ第二アルコールに於ては上述の様な關係は成立しなくなる(圖に於て點線で示してある)。パラコア、電媒常數の如き溶媒の物理的性質は異性體間に於て著しい差異なく、從つて溶媒能と分子力間の定量的關係を與へることは出来ない。

2) 溶質の物理的性質と溶解度(第三圖), Na 鹽

は相當する K 鹽より溶解度が大きく、鹽化物、臭化物、沃化物の順に溶解度が増して居る。是等のことから溶解度を増す因子として、溶質の分子容、密度の増加、低い融點、小さな蒸發熱、鹽を構成する金屬元素の小さい原子量、分子量の増加が擧げられる。



$$P_i = T \frac{a}{\beta} \dots\dots\dots (1)$$

特に蒸気圧が充分小なる時は (2) 式により算出出来る。

$$P_i = \frac{L_v}{V} \dots\dots\dots (2)$$

L_v は恒容蒸発熱, V は分子容。

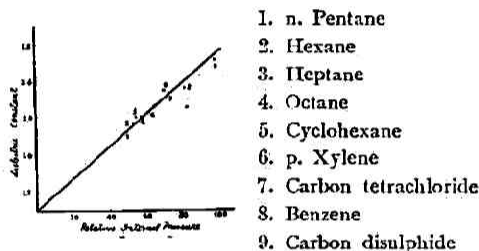
van der Waals の方程式が, 液体にも適用出来るならば, P_i は (3) 式によつても與へられる。

$$P_i = a/V^2 \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{但し } a = \frac{27T_c^2 R^2}{64P_c}$$

茲に T_c , P_c は夫々臨界温度及壓である。

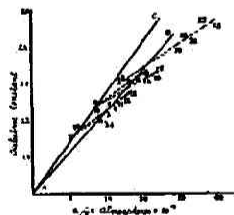
第一圖は無極性の液体に關して 25°C に於ける電



第一圖

媒常数 E と, L_v より求めた P_i との間に直線關係の成立するのを示す。

第二圖は種々の温度に於ける a/V^2 と E との間の



第二圖

1. Hexane	at 200°	13. Cyclohexane	0°
2. "	" 40°	14. Benzene	300°
3. "	" 20°	15. "	40°
4. "	" 0°	16. "	20°
5. "	" -23°	17. "	10°
6. Carbon tetrachloride	200°	18. Carbon disulphide	200°
7. "	40°	19. "	20°
8. "	20°	20. "	0°
9. "	0°	21. "	-23°
10. Cyclohexane	200°	22. "	-63°
11. "	40°	23. "	-78.5°
12. "	20°	24. Pentane	20°

關係を表はすもので 200°C に於ては大體原點を過る直線 AC 上にあるが, それより温度が下ると偏倚が起り, 特に CS_2 に於ては著しい。Clausius によれば, 分子偏極 R は, 無極性物質の一分子中の分子の實際の容積に等しいと云ふことである。従つて $\frac{V-R}{V}$ は, 一分子容中に存在する空間の割合に等しい。此の値は 20°C に於て, Hexane, CCl_4 , CS_2 では夫々 0.77, 0.71 及 0.64 である。即ち CS_2 は Hexane や CCl_4 より小である。上述の偏倚の主要な原因は, P_i が a/V^2 のみにては表はせず, 加成性の斥力の項が入り, 温度が下つて, 分子の平均距離が減少すればする程強くなり, 殊に $\frac{V-R}{V}$ の小なる CS_2 に於て顯著である爲であらうと解される。

液体の電媒常数と内部摩擦との關係は, 双極子能率に及ぼす溶媒効果の研究に際し, 電媒常数が常に, 溶媒の特別のパラメーターと見做されてゐる點に於て面白いと考へられる。(山北)

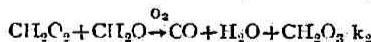
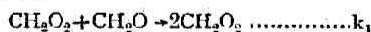
26. 氣體フォルムアルデヒドの酸化

F. F. Snowden & D. W. G. Style, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 426~433 (1939).

多くの有機化合物の酸化の際にはフォルムアルデヒドが中間體として生成するから, フォルムアルデヒドの酸化反應は有機化合物酸化の機構を知る上に重要なものである。300°C 附近で行つた實驗の結果次の式を得た。

$$dF/dt = KF(F-C)$$

F はフォルムアルデヒドの濃度, K , C は常数である。此の反應は表面反應であつて, CO_2 の濃度が大なるとき反應速度が遅くなる傾向がある事より, CO_2 の生成が少く共一部分は連鎖を終る反應である事が考へられる。中間生成物として CH_2O_2 , CH_2O を考へ, 機構として



が與へられる。此の式は水素及び酸素の生成する事を説明しないが, 之より

$$\frac{dF}{dt} = \frac{k_2}{k_3} F \left(F - \frac{k_4}{k_2} \right) = KF(F-C)$$

300°C 及び 338°C に於ける結果より, K 及び C の活性化エネルギーが夫々 25 及び -12 kcal なる値

を得た。此の事は $K = \frac{k_2}{k_3}$, $C = \frac{k_1}{k_2}$ より推定される事である。

CO_2 の生成は表面反応であつて、従つて C は近似的に反応管の直径に逆比例すべきであるが、之についての實驗は正確な結果が得られなかつた。

水素を過剰に加へても確かな影響は見られなかつたが、 CO を加へた時は反應の終期には CO_2 が増加し反應速度が減少した。

反應管を 2N-弗化水素酸又は苛性曹達で處理すると、反應速度は速くなり不安定となる。又少量の硝酸をも生ず。

液体水銀又は大なる濃度の蒸氣水銀は反應を促進する。又此の水銀を全部取出した後も尙幾分反應は促進されるが、之は水銀中の痕跡の金屬不純物が接觸的に活性中心を作るためであらう。之は濃硝酸で洗ふと元通りとなる。(長谷川)

27. メタンの燃焼

W. E. Garner & A. J. Ham, *Proc. Roy.*

Soc. [A], 170, 80~101 (1939).

壓力 2~12cm, 溫度 632~747°C の範圍に於ける ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$) の壓力變化を記録すると同時に、一方 CO , CO_2 , H_2 , CH_3 , O_2 , H_2O 及び CH_3O 等の時間的變化を分析的に測定して、 CH_4 の燃焼過程を考察してゐる。從來比較的低溫に於ける分析結果が考察の根據にされて居たので、著者は更に高溫度に於ける分析の必要を認めたのである。

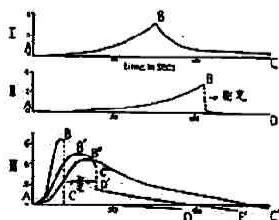
限界壓は、誘導期間が比較的長い爲に精確な測定は困難であるが大體次の如き値を示して居る。

溫度 (°C)	682	712	733.5	747
下限界 (cm)	1.4	1.9	2.1	2.5
溫度	640	646	660	
上限界	5.6	6.2	8.2	

而して臨界壓は大體 632~640°C の程度である。

壓力變化は常に a) 誘導期間、b) 壓力の加速的増加、c) 壓力減少

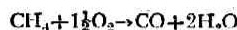
の三過程をとり ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$) のみならば b) から c) への轉機には發光を伴ふ爆發反應の時は勿論、發光せぬ時でも可成急角



第一圖

度を示すが(第一圖 I, II)之に CO を豫め 1.84% 加へておくとこの急激な屈曲を示さなくなる。(第一圖 III) この様な壓力變化過程と分析結果を比較して、上の三過程に對して次の様な解釋を與へて居る。

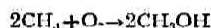
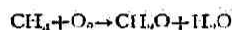
1) Preacceleration (0~20Sec) これは壓力變化の極めて少い所謂誘導期間に當る過程であるが、この時には、壓力の増大する過程例へば



或は



が起ると同時に他方に於て



の様な反應が平行して起る爲に壓力變化が少いと考へられる。 CO , CH_3O , CH_3OH 等は何れもこの期間中に檢出されて居る。

2) Acceleration (20~50Sec) この過程の中では CO , H_2 , CO_2 等が急に増大して来る(第二圖)茲では上の反應の外に

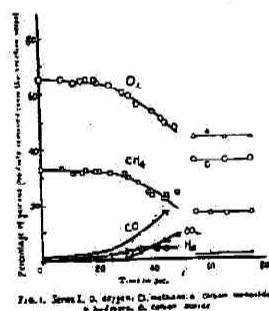
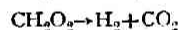
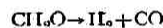


Fig. 1. Series I. 2. oxygen, 3. methane, 4. carbon monoxide, 5. hydrogen, 6. carbon dioxide.

第二圖

の如き熱分解反應が起るものと考へられる。斯くして出來た CO は比較的酸化反應が起り難くて、(これは CO の酸化反應の研究に於て認めて居る) 或程度以上蓄積された時急に酸化反應が促進されるのであらう。而して、この過程中に檢出される CO_2 は CO の酸化の爲ではなくて他の物質の熱分解に依るものであらうと考へられる。

3) CO の酸化と發火 發光直前の組成と發火後の酸素の消費量とを比較すると結局この發火過程に於ける壓力減少は主として CO の酸化に依るものである事が推定出来る。勿論この時共存する H_2 もこの反應を促進して居る事と考へられる(本誌第13巻紹介6頁參照)。(後藤)

28. 酸水素緩漫反応速度に就て

E. Y. Neumark, L. P. Kulashina & M. V.

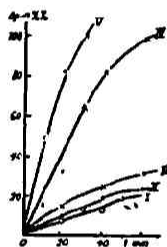
Poljakow *Acta Physicochim. U.R.S.S.*

9, 732~40 (1938).

前報[本誌第13巻40頁抄録参照]に於て, Pt 線の存在が酸水素反応速度に對して著しい影響を與へる事を示し, Pt 線が或程度迄は反應を促進させるが, その長さが 15mm 以上になると却て抑制作用を現す事を指摘した。特に長さ 15mm 以上の Pt 線が, 半島型の爆發限界部を消失させる事は注意すべき事實である。

本報に於ては, 爆發の臨界温度以下 (530°C以下) に於ける緩漫反應に對する Pt 線の影響を觀察したものである。

その代表的な結果を圖示すると第一圖及び第二圖

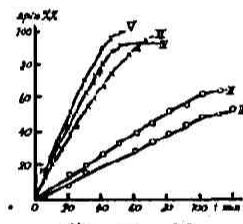


第一圖

p=12mm

T=320°C

- I 反應容器のみ
- II 石英碎片充填
- III Pt 線 1mm
- IV " 15mm
- V " 50mm



第二圖

p=92mm T=405°C

- I 反應容器のみ
- II 石英片充填
- III Pt 線 1mm
- IV " 7mm
- V " 15mm

の様になる。即ち第一圖に見る様に比較的低温低壓 (2H₂O₂+O₂=12mm: 330°C) では Pt 線の長さを増すに連れて反應速度が増大し表面反應が主反應となつて居る事がわかる。然るに 92mm, 405°C (第二圖) になると, Pt 線の存在は全反應速度を促進させては居るが, その長さが暫してもその割合には反應が促進されない。

而して反應進行の形式は



に従ふから所謂連鎖的機構を示して居る事になる。

要するに, 上述の反應は表面から出發して氣相中に傳播する所の所謂 Heterogeneous-homogeneous catalysis に屬するもので, 反應容器内に石英片や,

Pt 線を挿入する事は, 一面表面反應部分が增加する事の外に, 他方氣相反應は妨害する方向の影響を與へるのであると云ふ結論になつた。(後略)

29. 爆發法による過酸化水素の生成

M. Poljakow, E. Leefanov & D. Nossenko,

Acta Physicochim. U. R. S. S., 10,

441~50 (1939).

著者の一人が曩に提出した不均一均一觸媒の假説と關連して, 酸水素混合瓦斯の爆發又は接觸結合にて過酸化水素の生成される事に就いて多くの研究をした (1933-35)。しかしそれは次式に示す如く反應器の冷い壁に於ける連鎖環の再結合により生ずると考へられた。[*ibid.*, 9, 517 (1938)]



或は



H₂O₂ の收量は反應器が球形の場合は最大3% (同時に生成される水に對し) であるが, 圓筒形の場合は1~10%にて特殊の關係がある。今回は收量と圓筒形容器の大きさの關係を詳細に研究した。尙爆發はスパークによつた。この問題は内燃機關に於けるデトネーションには過酸化物が重要な役割をなすと云ふ説と關係して理論的興味もある。

先づ H₂O₂ の收量と瓦斯の壓力との關係を見るに, 大體に於て壓力増加と共に收量も増加し 45mmHg 邊で極大 (直徑 12mm, 長さ 100mm の容器では 12%) となり, それ以上の壓力増加により收量は減少する。しかも球形容器に適用される $ap^2 = \text{const.}$ (a は收量, p は壓力) は成立せず, 曲線の様子は容器の大きさにより大いに異なる。次に收量と容器の長さとの關係を見るに, 例へば直徑 10mm, 壓力 80mmHg の際, 長さの増加と共に收量も増大するが約 15cm にて極大 (12%) となりそれ以上は減少して 50~60cm 邊にて極小 (6%) となる。壓力及び直徑が變つても略同様の關係が得られた。次に收量と容器の直徑との關係は, 容器の長さが種々異なつても約 $d = 15 \sim 20$ mm に收量の極大が存在する。しかし極大を過ぎると減少するが, そこにては大體球形の際に適用された $ad = \text{const.}$ なる關係が成立する。即ち, 圓筒形容器ではその長さが重要な役割を示すのである。

この結果はデトネーションにて狭い管を通つた後は H₂O₂ 生成の止まる事實と一致する。即ちデトネー

ション波に於ける連鎖項濃度の減少——固體表面での連鎖機構の“filtration”と云ふ——と關聯する。反應器のある長さにて H_2O_2 收量の極大のあるのは、その點に達すると器壁により filtration が起る爲である。それ以後では反應機構に或る變化が起り、 H_2O_2 收量が減ずると考へられる。何れにしても H_2O_2 收量が極大極小のあるのは事實にて、デトネーション波の機構は一樣でないと云へる。(水渡)

30. コバルト觸媒上に於けるエタンの水素添加

E. H. Taylor & H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 503~509 (1939).

著者の一人は以前に Ni 觸媒によるエタンの交換反應を研究して炭化水素の C-H 及び C-C 結合の活性化について報告した。此の同じ反應を異つた觸媒を用ひて行ふ事は興味ある事であるが、今の場合に反應としてエタンの水素添加を選んだのは、此の反應が水素及び見掛上の活性化エネルギーに異常に依存するため、C-C 結合が分裂して他の炭化水素に変化する事を含んで居るからである。Co は Fischer 法の觸媒として重要性を増して來たので、此の實驗では Fischer 法に於ける觸媒の 1 つである Co-トリア-Cu-珪藻土及び 4 つの異なる組成の Co-マグネシアを用ひた。

エタンの水素添加は種々の副反應が考へられるが、之等は無視し得るものとして専ら



であるとし、反應の進行は分析に依つて定めた。

Co は Ni より幾分活性が弱い、Cu よりは遙かに強い。Co 上の反應は水素に依つて抑制されるがその程度は Ni に於ける程強くない。而も觸媒の第二の成分によつて水素への依存性は變化する。Co-マグネシア觸媒は此の反應では Co-トリア-Cu 觸媒に比べると遙かに活性であつて、その活性度は Co の含有量が増す程大である。

Fischer 法に於ける反應は非常に複雑なものであるが、此の簡単な反應に対する實驗の結果よりしても Co はその觸媒として充分使用し得ると考へられる。而して此の反應は C-C 結合に對する Co の作用であつたが、Fischer 法の反應に對して促進劑が如何なる變化を與へるかと云ふ事が問題となる。即ち今の反應に於てはマグネシアはトリアより活性度が遙かに強いが、多くの報告によるとマグネシアの際の液體

炭化水素の生成率はトリアに及ばない。かく考へると Fischer 法に於てはトリアは促進作用を呈するものである。換言すれば C-C 結合に對して Co がよく利用され得るものであることがわかつて、尙それは Fischer 法の觸媒としては不充分なのであつてトリアの如き促進劑によつて恐らく炭化水素基の重合に對する反應を促進する必要がある。(長谷川)

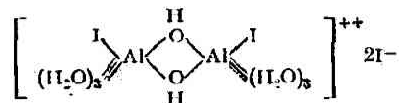
31. 過酸化水素に對する作用より見たる鹽活化アルミニウム・ヒドロゾルの性質

A. W. Thomas & B. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 401~3 (1939).

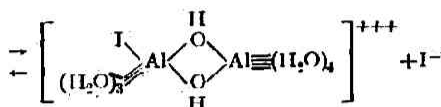
酸化アルミニウム・ゾルにて鹽基性アルミニウムのミセルに結合してゐる沃素は自由イオンとして存在する場合より H_2O_2 の接觸分解に對してより活性である。[*J. Am. Chem. Soc.*, 53, 268 (1937): 本誌, 11, 347 (抄録)]. このコロイド系に於ける沃素根と沃素イオンの平衡を検して、そのミセルの性質を論じる。

實驗として、(1)ゾルの稀釋の影響。 H_2O_2 分解の速度恒数は計算値(單に稀釋濃度比として)より觀測値の方が小さい。即ち上述の平衡は水の添加により右に移動してゐる。(2) KI 添加の影響。計算値(單に I^- の活性度との和として)の方が小さい。即ち期待の如く平衡は左に移動してゐる。(3) ゾルの熟成の影響。室温に於ける熟成(2~7日)により速度恒数は減少した。即ち平衡は右に移る。尙、これは加熱により促進され、この際 H^+ イオンの活動度も増加してゐる。

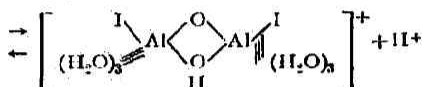
一般に沃素の結合方法(コロイドの構造)に二通り考へられる。(1)コロイド粒子内の沃化物のイオンにより粒子表面にイオンの吸着層を形成してゐる。(2) Werner-Pfeiffer-Stiasny 等の酸化金屬膠質に對する oxolation の説がある。沃化物膠質を結晶性の複合物と同様に多核性複合物と考へるのである。この説は種々の鹽類に對する舉動の類似性より支持されてゐる。今、後者の説を取れば、結合した沃素は金屬イオンと配位結合をするもので、Al の複核複合物として次の如く表はされる。



陰イオンの添加による分解速度の減少は、沃素根の I⁻ イオンへの移行によるもので、且つ前述の實驗結果の如く陰イオンの複合物生成能力の順 (tartarate > sulfate > acetate > nitrate > water) になる。熟成によつては



加熱により



の反応が起ると考へられる。尚、ゾルの製造の際濃度及び温度の高い方が結合沃素の生成に都合がよい。(水渡)

32. 木精溶液に於ける有機鹽類の凝膠

II. Hanstock, *J. Am. Chem. Soc.*,

61, 670~3 (1939).

種々の物質を水溶液から析出さす場合、多くは結晶状態で得られ、ゲル状に得られるものは至つて少い。有機物質を凝結剤として使ふならば、それは容易に水と混合するものに限られ、大抵はアルコールが用ひられた。斯くして最初に得られたゲル状物質は、醋酸石灰であり、次に安息酸曹達、エチル硫酸加里等である。此等の鹽類は、酒精に極く僅かしか溶けないが、木精には非常によく溶け、此の溶液に水と混合しない有機液體を加へても、やはりゲルが得られる。此の他、第一表に示す様な有機鹽類も、同様にしてゲルを生成する。

第一表 甲 (透明なゲルを與へるもの)

鹽 類	凝 結 剤
醋酸リチウム	アセトン
プロピオン酸加里	アセトン, ベンゼン
n. 酪酸加里	アセトン, ベンゼン
n. 酪酸曹達	アニリン, トルエン
乳酸石灰	ベンゼン, アセトン, エーテル, プロパノール
琥珀酸加里	ベンゼン
メチル硫酸加里	ベンゼン, トルエン, クロホルム, 臭化ベンゼン, 沃化エチル, キシレン

第一表 乙 (不透明なゲルを與へるもの)

鹽 類	凝 結 剤
蟻酸曹達	ベンゼン, プロパノール
n. 酪酸石灰	エーテル
エチル硫酸石灰	アニリン
エチル硫酸曹達	ベンゼン
メチル硫酸曹達	ベンゼン, トルエン

此等のゲルは、第一表より知られる如く、種々の有機酸の鹽類によつて出来るが、金屬根は原子容の比較的大なる、アルカル金屬とカルシウムに限られてゐるのは注目すべきことである。

著者は、ゲルを生成するものと然らざるものとの差異を調べるために、「膠狀物質は結晶性物質をよく吸着し、結晶性物質は膠狀物質をよく吸着す」と云ふ Marc の説に従つて、個體膠質たる吸着剤により、有機鹽類木精溶液の吸着量を測定し、その多少から溶液狀態を窺はうとした。第二表は、各種の吸着剤による有機鹽類木精溶液の吸着量を示したものである。吸着量の少いもの程、その溶液は膠質性を帯び、ゲル生成能が大である。

第二表 (吸着剤に吸着された鹽類の百分率)

	珪藻土	陶土	炭 灰	油 類
	醋 酸 鹽			
Ca	31.0	11.4	26.1	24.7
Na	49.7	18.2	38.2	45.2
K	58.5	18.4	39.6	72.1
	安 息 酸 鹽			
Na	14.0	6.0	18.0	28.0
Ca	26.4	19.1	35.3	38.2
K	39.2	34.1	49.3	46.8
	エチル硫酸鹽			
K	0	6.4	0	3.7
Ca	6.1	15.2	0.9	8.5
Na	13.4	16.3	14.5	9.1

(山北)

33. 二重層の Stern 説に對する實驗的驗證

O. Essin & B. Markoy, *Acta Physicochim.*

U.R.S.S., 10, 353~64 (1939).

茲に Philpot (*Phil. Mag.*, 13, 775 (1932)) は二重層に關する Gouy-Chapmann 説と Stern 説とを比較して次の如く云つた。前者は金屬表面の電荷 E と電媒 ε との間に指數關係のあるを示し、後者では ε の大なる時 E と ε との間に直線關係があり、ε の小

なる時 ϵ と濃度 c の間に指数関係がある。即ち Stern 説では、ある E の値に對し

$$\epsilon = \text{const.} \cdot \frac{RT}{F} \ln c \quad (+: E < 0, -: E > 0)$$

が成立する。しかしこの關係式は Gouy-Chapmann 式 (本誌 13, 46 頁* 参照)。

$$E = a\sqrt{c} \left\{ \exp\left(\frac{\epsilon F}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{\epsilon F}{2RT}\right) \right\} \dots (1)$$

よりも得られる。なんとすれば (1) にて、 ϵ の小なる時 $E \approx a\sqrt{c} \frac{E}{RT}$, ϵ の大なる時 $E \approx a\sqrt{c} \exp\left(\pm \frac{\epsilon F}{2RT}\right)$ となるから。尚、上の關係式は熱力學的に得られる一般式と一致する。

Stern 説にては Helmholtz や Gouy-Chapmann と異なり、溶液中の陽イオン及び陰イオンに對し夫々の吸着ポテンシャル (ϕ_+ 及び ϕ_-) を考へる。今、毛管電氣曲線 (electrocapillary curve) の極大ポテンシャルと活性イオンの溶液中の濃度との關係を考へる。最も簡単な場合として、一方のイオンの吸着ポテンシャルが他のイオンに對して著しく小なる場合を考へる。(例へば KI の水溶液) 即ち $E=0$, $\phi_+ \rightarrow 0$ ならば Stern 式は

$$\begin{aligned} \epsilon &= \zeta \\ FZ \left\{ \frac{1}{2 + \frac{1}{c} \exp\left(\frac{\phi_- - F\epsilon}{RT}\right)} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} \exp\left(\frac{F\epsilon}{RT}\right)} \right\} \\ &= a\sqrt{c} \left\{ \exp\left(-\frac{F\epsilon}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{F\epsilon}{2RT}\right) \right\} \dots (2) \end{aligned}$$

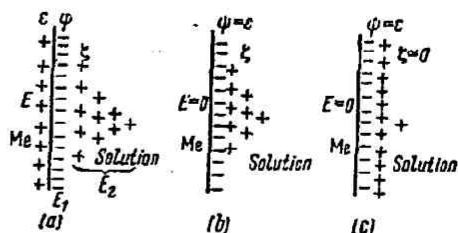
となり、 ϵ の負數に對して $\epsilon \approx a - \beta \ln c$ となる。こゝに $\beta \leq \frac{RT}{F}$ であるが、實驗的には $\beta > \frac{RT}{F}$ となる事が解つてゐる。

次に (2) 式に次の様な修正を加へる。先づイオン層を二つに (ψ と ζ) に分ける。陰イオンの吸着によつて陽イオンの吸着に對する位置が減少するとする。しかして $E=0$ 即ち $\phi=E$ の時 (圖の (b))

$$\begin{aligned} FZ \left\{ \frac{(w_1 + w_2)c}{1 + (w_1 + w_2)c} \right\} &= k_1(\zeta - c) \\ &= a\sqrt{c} \left\{ \exp\left(-\frac{F\zeta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{F\zeta}{2RT}\right) \right\} \\ w_1 &= b_1 \exp\left(-\frac{\phi_- + F\psi}{RT}\right) \\ w_2 &= b_2 \exp\left(-\frac{\phi_+ - F\psi}{RT}\right) \end{aligned}$$

となり、この式を吟味しても $\beta > \frac{RT}{F}$ となる様な $\epsilon = a - \beta \ln c$ の關係は得られない。

最後に、 ϵ の増加により陽イオンの吸着の減少を示す場合即ち ϵ により金屬表面への陽イオンの引力が陰イオンに對する吸着力に比べ非常に小なる時を



考へる。 $\phi_- \ll \phi_+ = 0$, $|\epsilon| \ll |\phi_-|$ 更に $\zeta = 0$ とすれば、[(c) 圖]

$$k_1 \epsilon = \frac{FZ}{1 + \frac{1}{c} \exp\left(\frac{\phi_- - F\epsilon}{RT}\right)}$$

にて、表面濃度の小なるとき

$$\epsilon = \text{const.} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{\epsilon}$$

を得る。

この式を驗する爲著者は種々の濃度の KI 水溶液に就いて毛管電氣曲線の極大に於けるポテンシャルを測定した。それより ϵ と $\log \frac{c}{\epsilon}$ との關係を出したのに、よく直線となつた。唯、その傾斜が 0.1 となり、理論値 0.058 に一致しなかつた。又、Erdey-Gruz 及 Szarvas (Z. physik. chem., 177, 277 (1936)) の水銀滴下電極の實驗に就いて驗するに、直線となるが、傾斜は NaI にて 0.1, NaBr にて 0.063 となつた。この傾斜度が理論値と偏位する理由として、吸着イオン間の相互作用を無視してゐる爲であらう。

若し二重層を (c) 圖の如く總ての陽イオンが第二層に、陰イオンが第一層にあるとすれば、次の如く二通り考へられる。

- 1) 各層のイオンは全く不規則に分布してゐる。この際は吸着に要する仕事の低下は $F\epsilon$ に等しい。
- 2) 陽イオンと陰イオンの各對が一個の雙極子を作り、それらが互の距離を出来るだけ大きくする様に分布してゐる。例へば正六角格子を作る。この際は吸着に要する仕事の低下は最早 $F\epsilon$ でなく、 $a \cdot F\epsilon \frac{d}{l}$ となる。 a は分配様式に關係する係數にて 1 に近く、 d は雙極子の陽イオンと陰イオンとの距離、 l は雙極子間の距離である。 $d \ll l$ ならば仕事の低下は Stern 説にて考へられるよりも少なくなる。

要するに、二重層が Gouy-Chapmann (1) 式によるか Stern (2) 式によるかは確定出來ず、中間にあるだろう。又、Stern 説にて吸着層に於ける相互作用を考慮したイオンの吸着式が決定されねばならぬと述べてゐる。

(水渡)